



TITLE:

# Homogeneous Catalyses by Nickel, Rhodium, and Palladium Complexes( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Yoshikawa, Susumu

---

CITATION:

Yoshikawa, Susumu. Homogeneous Catalyses by Nickel, Rhodium, and Palladium Complexes. 京都大学, 1976, 工学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/220947>

RIGHT:

氏 名	吉 川 暹 よし かわ すずむ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 449 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Homogeneous Catalyses by Nickel, Rhodium, and Palladium Complexes</b>

(ニッケル, ロジウム, パラジウム錯体による均一触媒反応に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 熊 田 誠 教 授 三 枝 武 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はニッケル, ロジウム, パラジウム錯体による均一触媒反応の研究で3編より成っている。

第1編はゼロ価ニッケルによる新しい触媒反応の研究についてである。第1章はゼロ価ニッケルとプロトン酸より生じる水素化ニッケルの反応としてアミンとの反応を調べ, ブタジエンやそのダイマーにアミンが付加した生成物を得ることを見出した。第2章ではブタジエンの代りにノルボルナジエンを用い, これに Ni-HX を加えると 0-トリル-2-ノルボルネンを得ることを見出している。即ち1分子のノルボルナジエンが開環してトリル基となり, これが他のノルボルナジエンに付加したものである。第3章では歪のかかった環状オレフィンとブタジエンとの反応を取扱い, ブタジエンの2, 3位と環状オレフィンとが [2+2] 付加をすることを見出した。第4章ではノルボルナジエンとアミンとの反応について述べ, Ni(0) や Pd(0) に過剰のプロトン酸を共存させると付加反応を起すことを見出した。

第2編はオリゴメリゼーションにおけるリン配位子の効果についての研究である。この反応で, リン配位子の立体効果と電子効果の2つが働くが, それを定量的に取扱うことに成功した。第1章ではノルボルナジエンとアクリロニトリルの [4+2] 付加ではニッケル触媒中のホスフィンの大きさ, 即ちその円錐角度と付加物のエキソ/エンド比が平行していることを見出した。第2章の同一触媒によるノルボルナジエンの [2+2] 付加ではエキソ-エキソ体がニッケルカルボニルの C=O の赤外吸収波長と平行していて, 電子効果である。第3章のアセチレン類のロジウムによるカップリングでは直鎖二量体と分岐二重体の比がやはり C=O の赤外吸収波長と平行している。なお, これらの反応における2つの異性体生成反応のエネルギー差は配位子による金属カルボニルの C=O のシフトと平行しており, その依存性が等しいという結果を得た。

第3編は一酸化炭素や酸化窒素の反応の研究を扱っている。ロジウム錯体を用いてフェニルアセチレンと一酸化炭素より2モル:3モルの環状付加体を得, ケトン基を有する5員環状のラクトンであることを明らかにした。また, ロジウム錯体で NO と CO とが可逆的に交換できることを見出した。

## 論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体は共役ジエンの二量化や付加反応の触媒となるので興味を持たれているが、まだまだ新しい反応の開拓の余地がある。また、二量体や三量体に幾何異性体や立体異性体があり、これらの生成を制御することも重要である。また、反応条件がどのようにして反応の様式を変えるかの機構についてはほとんど判っていないのが実情である。著者はニッケル、ロジウム、パラジウムのゼロ価錯体を中心にして、これにプロトン酸やドナー性の強い配位子を加えて、触媒反応の形式を制御できることを見出した。また、共役ジエンだけでなく、ひずみのある環状オレフィンの新しい反応も多く見出した。主な点を列挙するとつぎの通りである。

1. ゼロ価ニッケルによるブタジエンの二量化ではプロトン酸を共存させることにより反応の制御ができる。プロトン酸がないと環状ダイマーができ、弱いプロトン酸があると水素移動を伴い鎖状ダイマー、強いプロトン酸があると二重結合の挿入反応を伴い5員環ダイマーができる。中間体に水素化ニッケルができ、その安定性がプロトン酸の強さによって変り、反応の様式を変える。
2. 酸の存在下ではブタジエンにアミンが付加するが、これも水素化ニッケルが中間体として働く。
3. ノルボルナジエンでは水素化ニッケルの存在下で二量化が起るが一つのノルボルナジエンは開環してトリル基になる。
4. ひずみのかかったノルボルネン誘導体も水素化ニッケル触媒でブタジエンの 2, 3 位と [2+2] 付加をする。
5. パラジウム触媒でノルボルナジエンにアミンが付加する。
6. ニッケル触媒によるノルボルナジエンへのアクリロニトリルの付加ではリン配位子の立体障害によりエキソ型とエンド型の割合を変えることができる。立体障害はリン配位子の円錐角度で表わされる。
7. 同触媒のノルボルナジエンの [2+2] 付加による二量化でもリン配位子で異性体の割合が変えられるが、このときはリン配位子の電子効果であることを共存するカルボニル配位子の赤外吸収スペクトルのシフトより明らかにした。
8. ロジウム錯体によるアセチレン類の二量化でも鎖状と分岐ダイマーの割合をリン配位子で変えられるが、このときも電子効果である。
9. その他 Rh によるオレフィンのオキシ反応における直鎖と分岐アルデヒドの比, Ni によるブタジエンとエチレンの交互付加におけるトランスとシス生成物の比, Ni によるブタジエン二量化における環状と半環状生成物の比, Pd(II)-AlCl<sub>3</sub> によるブタジエンとプロピレンの交互二量化における鎖状と分岐生成物の比について、それらの対数と用いたホスフィン配位子により変化した金属カルボニルの赤外吸収シフトとがよく直線関係をなすことを見出した。しかもこれらの直線は平行となり、以上の反応の異性体生成のエネルギー差が配位子の電子効果により同じ割合で変化しているという一般性を見出した。

以上の如くこの論文は遷移金属触媒によるジオレフィンやひずみオレフィンの新しい二量化や付加反応を見出しただけでなく、その異性体の生成機構について一般的な法則を見出している。学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。